

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/005268 A1 not Sk

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 277/36

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006511

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2003 (20.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(30) Angaben zur Priorität:
102 29 776.2 3. Juli 2002 (03.07.2002) DE

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STRAUB, Alexander [DE/DE]; Wotanstr. 13, 42117 Wuppertal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

LeA 36202

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HETEROCYCLIC FLUOROALKENYL SULFONES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON HETEROCYCLISCHEN FLUORALKENYLSULFONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing heterocyclic fluoroalkenyl sulfones and fluoroalkenyl sulfoxides. According to said method, the corresponding fluoroalkenylthio ethers are reacted with a salt of peroxomonosulphuric acid, H₂SO₅, optionally in the presence of a reaction auxiliary agent and optionally in the presence of a diluent.

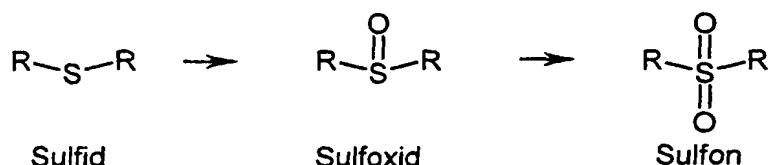
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von heterocyclischen Fluoralkenylsulfonen und Fluoralkenylsulfoxiden, indem man die entsprechenden Fluoralkenylthioether mit einem Salz der Peroxomonoschwefelsäure, H₂SO₅, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels reagieren lässt.

WO 2004/005268 A1

Verfahren zum Herstellen von heterocyclischen Fluoralkenylsulfonen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von heterocyclischen Fluoralkenylsulfonen und Fluoralkenylsulfoxiden aus den entsprechenden Fluoralkenylthioethern.

Heterocyclische Fluoralkenylsulfone wie z.B. 5-Chlor-2-[(3,4,4-trifluor-3-butenyl)-sulfonyl]-1,3-thiazol, die als Schädlingsbekämpfungsmittel z.B. in WO 01/02378, US 3,513,172, US 3,697,538 oder WO 95/24403 beschrieben werden, wurden bislang in der Regel durch die Oxidation des Thioethers mit Wasserstoffperoxid/Eisessig bei 55-60°C/6h in 75%iger Ausbeute hergestellt (vgl. z.B. WO 01/02378). Die Oxidation des Sulfids zum Sulfon verläuft dabei in zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird das Sulfid (der Thioether) zum Sulfoxid oxidiert. Im zweiten Schritt wird wiederum das Sulfoxid zum Sulfon oxidiert.



Die Oxidation des Sulfids zum Sulfoxid mit den bekannten Verfahren erfolgt dabei relativ leicht. Die weitere Oxidation des Sulfoxids zum Sulfon geht dagegen nur langsam und schleppend vonstatten und benötigt energischere Bedingungen wie z.B. erhöhte Temperatur und verlängerte Reaktionszeiten, wobei es infolge von Zersetzung- und Nebenreaktionen zu deutlichen und unerwünschten Ausbeuteeinbußen kommen kann.

25

Die Verwendung der bisher bekannten, üblichen Oxidationsverfahren mit Wasserstoffperoxid sowie gegebenenfalls Ameisen- oder Essigsäure gegebenenfalls bei Anwesenheit von Molybdat- oder Wolframatkatalysatoren (EP-A1-0 926 143; US

5,965,737; US 6,031,108; *Tetrahedron* (2001), 57, 2469; *Spec. Publ. - R. Soc. Chem.* (2001), 260, 47) führte in der Regel insbesondere zur unerwünschten Oxidation der Doppelbindung des halogenierten Butenylrestes und zu dessen oxidativem Abbau. Darüberhinaus bergen sie erhebliche Explosionsrisiken.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur oxidativen Darstellung von halogenierten 2-(3-butenylsulfonyl)-1,3-thiazolen aus ihren Sulfiden zur Verfügung zu stellen, welches die Ausbeuteeinbußen durch Zersetzung- und Nebenreaktionen wie z.B. der Oxidation der Doppelbindung des Butenylrestes vermeidet und des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung der erwünschten Verbindungen zu entwickeln, das nicht mit Sicherheitsrisiken verbunden ist.

10

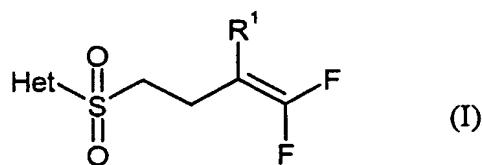
Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Verwendung von Salzen der Peroxomonoschwefelsäure der Formel H_2SO_5 , wie z.B. Kaliumhydrogenperoxomonosulfat, $KHSO_5$ als Oxidationsmittel die Verwendung besonders milder Bedingungen erlaubt. Als besonders geeignet haben sich z.B. Oxone® und Caroat® erwiesen. Weiterhin ist als überraschend anzusehen, dass der zweite Schritt der Oxidation des Sulfoxids zum Sulfon nach Neutralisation der Mischung genauso problemlos abläuft wie der erste. Als unerwartet ist insbesondere zu bezeichnen, dass keine nennenswerte Oxidation der Doppelbindung des Trifluorbutenylrestes beobachtet werden konnte, was bei den bekannten Verfahren besonders problematisch ist.

15

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I),

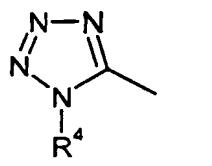
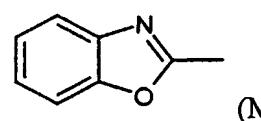
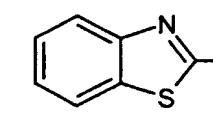
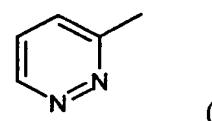
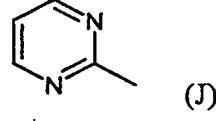
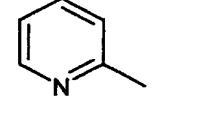
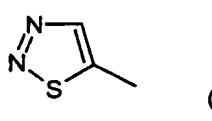
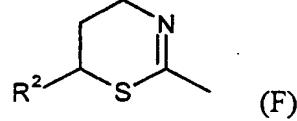
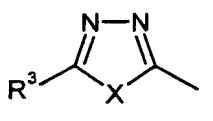
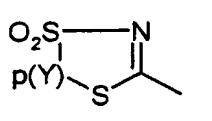
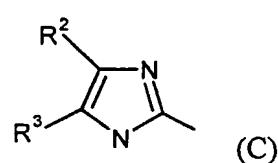
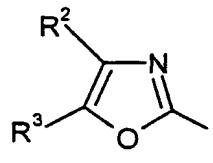
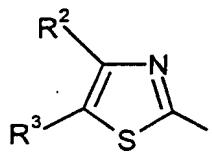
25



worin

R^1 für Wasserstoff oder Fluor steht, und

Het für einen Heterocyclus aus der nachfolgenden Gruppe von Heterocyclen steht:



15

worin

R^2 für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht,

R^3 für Wasserstoff, Halogen, sowie jeweils gegebenenfalls durch
20 Halogen, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl,
Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy oder n-, i-, s- oder t-Butoxy

substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Carboxy, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-aminocarbonyl, C₁-C₄-Dialkyl-aminocarbonyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkenylsulfinyl oder C₂-C₄-Alkenylsulfonyl steht,

R⁴ für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Haloalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

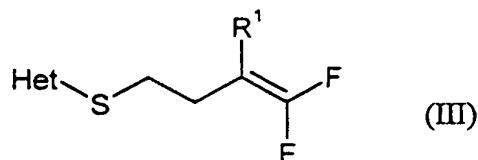
p für 1, 2 oder 3 steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

Y für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Methylen steht, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkinyl, sowie für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio,

indem man

eine Verbindung der Formel (III),



worin

5 R^1 und Het die vorstehend genannte Bedeutung haben,

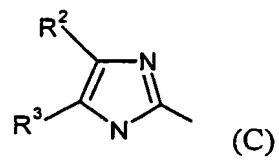
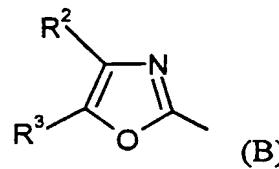
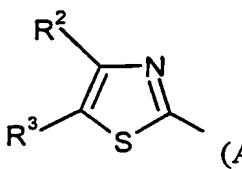
mit einem Salz der Peroxomonoschwefelsäure, H_2SO_5 ,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels reagieren lässt.

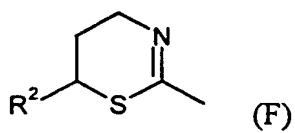
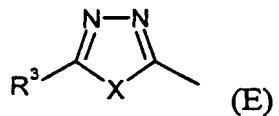
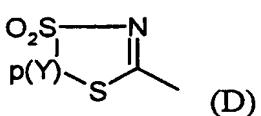
Bevorzugte Definitionen der Verbindungen der Formel (I), die mit dem
erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, werden nachfolgend genannt:

15 R^1 steht bevorzugt für Fluor.

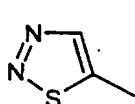
Het steht bevorzugt für einen Heterocyclus aus der nachfolgenden Gruppe von
Heterocyclen:



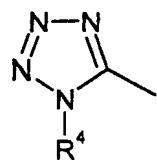
20



- 6 -



(G)



(N)

R^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor oder Chlor.

5 R^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, sowie jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy oder n-, i-, s- oder t-Butoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n-, oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthiomethyl, Ethylthioethyl, Carboxy, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, Cycloproylaminocarbonyl, Cyclobutylaminocarbonyl, Cyclopentylaminocarbonyl, Cyclohexylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Ethenyl, Propenyl oder Butenyl.

20 R^4 steht bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Chlorethyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 3-Bromopropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Methylthioethyl, Allyl, 2-Butenyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio substituiertes Phenyl oder Benzyl.

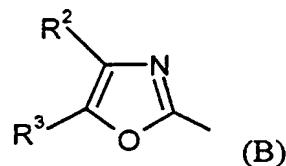
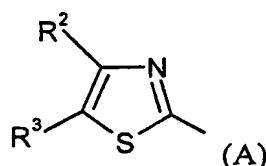
p steht bevorzugt für 1 oder 2.

X steht bevorzugt für Sauerstoff.

Y steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Methylen, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Methyl, Ethyl oder für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Cyano oder Nitro.

10

Het steht besonders bevorzugt für einen Heterocyclus aus der folgenden Gruppe von Heterocyclen:



15

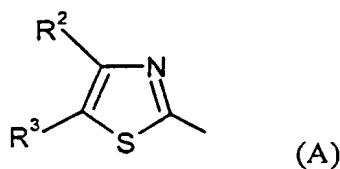
R² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor oder Chlor.

20 p steht besonders bevorzugt für 1.

Y steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Methyl oder Ethyl substituiertes Methylen, oder für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl.

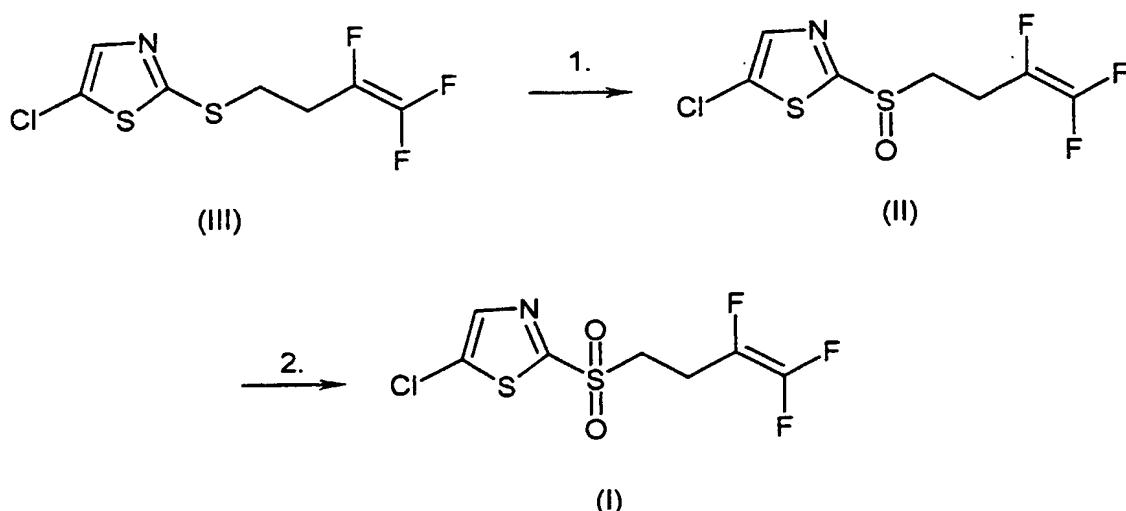
Het steht am meisten bevorzugt den folgenden Heterocyclus:



R^3 steht am meisten bevorzugt für Chlor.

5

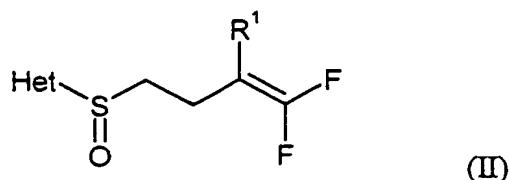
Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich schematisch z.B. wie folgt darstellen:



10 Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu höheren Ausbeuten, wobei aus dem Reaktionsgemisch nach der Aufarbeitung das gewünschte Produkt ohne weitere Aufreinigung auskristallisiert. Eine Destillation oder Chromatographie ist nicht mehr notwendig, was sich ebenfalls vorteilhaft auf die Ausbeute auswirkt.

15 Die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte können jeweils direkt aufeinander folgend oder auch jeweils einzeln durchgeführt werden, wobei das jeweilige Produkt auch gereinigt werden kann. Bevorzugt wird das erfindungsgemäß Verfahren verwendet, um ausgehend von Sulfiden der Formel (III) die Sulfone der Formel (I) herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ebenso zur Herstellung von Sulfoxiden der Formel (II),



5

worin R¹ und Het die vorstehend angegebene Bedeutung haben,

aus Verbindungen der Formel (III) verwendet werden. Dabei muss beachtet werden, dass der pH-Wert während der Oxidation des Sulfids zum Sulfoxid bei 1 bis 3
10 gehalten wird.

Ebenso kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) aus Verbindungen der Formel (II) verwendet werden. Hier ist ein pH-Wert von 6 bis 10, vorzugsweise von 8 bis 9 erforderlich (vgl. Herstellungsbeispiel).

15

Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert für die Herstellung des Sulfons aus dem Sulfid nach der Oxidation zum Sulfoxid in einem ersten Schritt eine Erhöhung des pH-Werts, der während der Reaktion bei 6 bis 10, vorzugsweise bei 8 bis 9 liegen sollte (pH-Kontrolle). Dabei kann der pH-Wert entweder im Anschluss an die Durchführung des ersten Schrittes (Herstellung des Sulfoxids) oder auch schon während der Zugabe der ersten Portion des Kaliumsalzes bzw. des Oxone® zum Sulfid durch die Zugabe von Base erhöht werden (vgl. auch Herstellungsbeispiel).

20

Als Basen können alle gängigen Alkali- und Erdalkalihydroxide oder Alkali- und Erdalkalicarbonate, Amine etc. verwendet werden. Bevorzugt werden NaOH, KOH, K₂CO₃ oder Na₂CO₃ verwendet. Besonders bevorzugt wird NaOH verwendet.

25

Im Reaktionsansatz eventuell vorhandene Peroxide sollten aus Sicherheitsgründen während der Aufarbeitung zerstört werden. Es ist deshalb wichtig, bei der Aufarbeitung die Anwesenheit von Peroxiden zu überprüfen, z.B. mit einem Perex-Test®.

5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Verbindungen zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und der Formel (II) sind durch die Formeln (II) und (III) allgemein charakterisiert. Die Verbindungen der Formel (II) und (III), in welchen R¹ für Fluor steht, sind bekannte Verbindungen und werden z.B. in WO 95/24403, WO 01/02378, WO 01/66529, WO 02/06259, WO 02/06257, WO 02/06256 und WO 02/06260 beschrieben und können z.B. nach den dort angegebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen der Formel (II) und (III) in welcher R¹ für H steht, werden z.B. in WO 95/24403 beschrieben und können nach dem dort angegebenen Verfahren hergestellt werden.

10

15

Als bevorzugtes Salz der Peroxomonoschwefelsäure wird das Kaliumhydrogenperoxomonosulfat, KHSO₅ (CAS-RN 10058-23-8) verwendet. Das KHSO₅ wird in seiner stabilen Form als Tripelsalz der Formel 2 KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄ (5:3:2:2) (CAS-RN 70693-62-8) eingesetzt. Insbesondere bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Oxone® oder Caroat®, wobei Oxone® besonders hervorgehoben wird, als Oxidationsmittel verwendet.

20

25

Oxone® ist als Oxidationsmittel für Sulfide bekannt (z.B. R. J. Kennedy, A.M. Stock, *J. Org. Chem.* (1960), 25, 1901; J. Leonard et al., *Synthesis* (1999), 507; K.S. Webb, *Tetrahedron Lett.* (1994), 35, 3457). So konnten z.B. Episulfide mit Oxone® zu Episulfonen oxidiert werden ("The First Preparation of Episulfones from Episulfides: Oxidation Using Oxone®/ Tetrafluoroacetone", P. Johnson and J.K. Tailor, *Tetrahedron Lett.* (1997) 38, 5873).

30

Die aktive Komponente von Oxone® ist das vorstehend genannte Kaliumhydrogenperoxomonosulfat, KHSO₅, [K⁺ · O-S(=O)₂(-OOH)], auch bekannt als Kaliummono-

persulfat, welches als Tripelsalz der Formel $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (5:3:2:2) z.B. unter den genannten Markennamen Caroat® oder Oxone® erhältlich ist. Das Monokaliumsalz wird z.B. als Bleich- und Oxidationsmittel in Reinigungsmitteln verwendet.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. der allgemeinen Formel (II) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen neben Wasser vor allem wassermischbare Lösungsmittel in Betracht, z.B. Ketone, wie Aceton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Carbonsäuren wie Ameisensäure, Eisessig oder deren Gemische, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, jedoch ebenso nicht wassermischbare, inerte organische Lösungsmittel, wobei Phasentransferkatalysatoren anwesend sein müssen. Hierzu gehören aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, 2-Methyl-tetrahydrofuran, Methyl-t-butylether oder Ethylenglycoldimethyl- oder -diethylether; Ester wie Essigsäureethylester oder Essigsäureisopropylester. Bevorzugte wassermischbare Lösungsmittel sind Acetonitril, Aceton, Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Dioxan, Tetrahydrofuran oder die oben genannten Carbonsäuren. Ein bevorzugtes nicht wassermischbares Lösungsmittel ist z.B. Toluol in Anwesenheit eines Phasentransferkatalysators. Besonders bevorzugt werden als Lösungsmittel die genannten Alkohole verwendet.

Als Phasentransferkatalysatoren kommen z.B. Tetrabutylammonium-bromid, Tetrabutylammonium-chlorid, Tetraoctylammonium-chlorid, Tetrabutylammonium-hydrogensulfat, Methyl-trioctylammonium-chlorid, Hexadecyl-trimethylammonium-

chlorid, Hexadecyl-trimethylammonium-bromid, Benzyl-trimethylammonium-chlorid, Benzyl-triethylammonium-chlorid, Benzyl-trimethylammonium-hydroxid, Benzyl-triethylammonium-hydroxid, Benzyl-tributylammonium-chlorid, Benzyl-tributylammonium-bromid, Tetrabutylphosphonium-bromid, Tetrabutylphosphonium-chlorid, Tributyl-hexadecylphosphonium-bromid, Butyl-triphenylphosphonium-chlorid, Ethyl-trioctylphosphonium-bromid, oder Tetraphenylphosphonium-bromid in Betracht. Insbesondere kommen die jeweiligen Hydrogensulfate der Phasentransferkatalysatoren in Betracht.

10 Die Reaktion kann innerhalb eines relativen großen Temperaturbereichs durchgeführt werden, bevorzugt bei Temperaturen zwischen -20° und 150°C. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 0°C und 40°C verwendet. Bevorzugte Temperaturbereiche können auch dem Herstellungsbeispiel entnommen werden.

15 Der pH-Wert muss mit Blick auf das jeweils erwünschte Endprodukt (Sulfoxid oder Sulfon) ausgewählt werden. Für die Herstellung des Sulfoxids aus dem Sulfid sollte der pH-Wert zwischen 1 und 3 liegen. Für die Herstellung des Sulfons aus dem Sulfoxid muss der pH-Wert auf 6 bis 10 erhöht werden. Vorzugsweise liegt er bei 8 bis 9. Der pH-Wert kann auch schon während der Zugabe der ersten Portion der
20 Oxone®-Lösung durch Zugabe von Base erhöht werden, wenn das Sulfid in das Sulfon umgesetzt werden soll.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 50 bar, bevorzugt zwischen 1 und 10 bar - durchzuführen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise zur Darstellung von einem Mol einer Verbindung der Formel (I) mindestens ein Mol einer Verbindung der Formel (III) und mindestens 2 Mol eines Salzes der
30

Peroxomonoschwefelsäure verwendet. Das Oxone® kann z.B. -je nach Temperatur- als eine bis zu 25-35%ige wässrige Lösung eingesetzt werden.

5 Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und (II) wird eine Verbindung der Formel (III) in Lösungsmittel, bevorzugt in einem der vorstehend genannten Lösungsmittel, insbesondere bevorzugt einem Alkohol, nach langsamer Zugabe einer wässrigen Lösung von Kaliumhydrogenperoxomonosulfat, bevorzugt Oxone®, gerührt. Anschließend stellt man den pH-Wert vorzugsweise mit NaOH auf bevorzugt 8 bis 9 ein und gibt erneut eine wässrige Lösung von Kaliumhydrogenperoxomonosulfat, bevorzugt Oxone®, zu und röhrt für geraume Zeit weiter, wobei der pH Wert weiter auf 8 bis 9 gehalten wird. Man saugt schließlich von den Salzen ab und reinigt das gewünschte Produkt nach üblichen Methoden auf.

20 Die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) bzw. von Verbindungen der Formel (II) geht auch aus dem nachfolgenden Beispiel hervor, das die vorstehend beschriebenen Verfahrensschritte weiter illustriert. Das Beispiel ist jedoch nicht in einschränkender Weise zu interpretieren.

Beispiele**Beispiel 1**5 Darstellung von 5-Chlor-2-[(3,4,4-trifluor-3-butenyl)sulfonyl]-1,3-thiazol

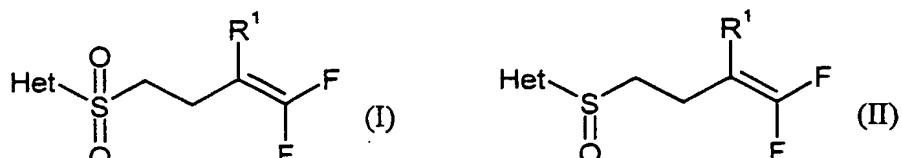
Man legt 26 g (0,1 mol) 5-Chlor-2-[(3,4,4-trifluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol in 250 ml Methanol vor und tropft unter Rühren bei 5°C eine Lösung von 33,9 g Oxone® in 125 ml Wasser innerhalb von 30 Minuten hinzu. Anschließend wird die weiße Suspension bei 20°C 1,5 Stunden lang gerührt. Zur Vervollständigung der 10 ersten Reaktionsstufe (Herstellung des Sulfoxids) gibt man nochmals 1,7 g Oxone® hinzu und röhrt weitere 30 Minuten.

Anschließend kühlt man wieder auf 5°C ab, stellt mit 4 N NaOH einen pH von 8-9 15 ein und tropft innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 33,9 g Oxone in 125 ml Wasser hinzu, wobei der pH weiterhin bei 8-9 gehalten wird. Der gesamte Verbrauch an 4 N NaOH beträgt ca. 70 ml (2,54 Äquivalente bezogen auf Oxone®). Anschließend röhrt man unter pH-Kontrolle 60 Minuten bei 20°C, gibt nochmals 1 g Oxone® hinzu und röhrt weitere 20 Minuten.

20 Man saugt von den Salzen ab, wäscht den weißen Rückstand zweimal mit je 30 ml Methanol, röhrt das Filtrat mit 25 ml Natriumbisulfitlösung und prüft auf Peroxide. Dann wird vom Filtrat der Methanolanteil im Vakuum abdestilliert. Vom wasserhaltigen, zweiphasigen Rückstand wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase nochmals dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten 25 organischen Phasen werden auf Peroxid getestet, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält 27,6 g (92,2 % der Theorie) eines gelblichen Öls, das nach Anreiben und Abkühlen kristallisiert und einen Schmelzpunkt von 34 °C besitzt. Der Gehalt (HPLC gegen Standard) beträgt 97,6 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (I) und (II),

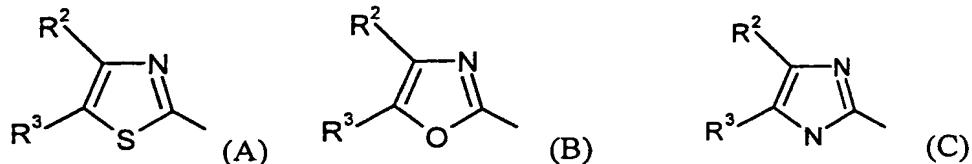


5

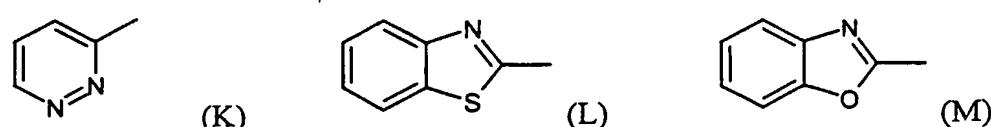
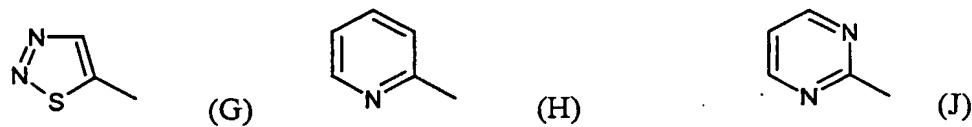
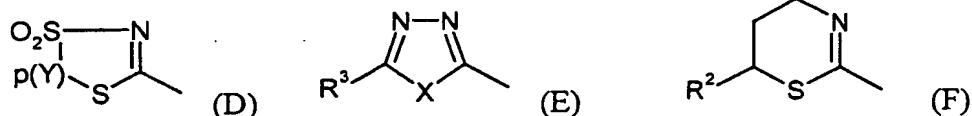
worin

R^1 für Wasserstoff oder Fluor steht, und

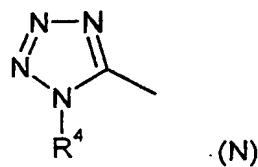
10 Het für einen Heterocyclus aus der nachfolgenden Gruppe von
Heterocyclen steht,



15



20



worin

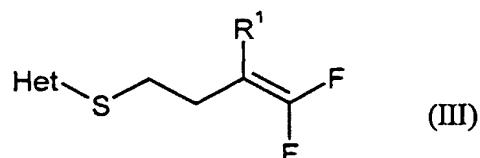
- 5 R² für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht,
- 10 R³ für Wasserstoff, Halogen, sowie jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy oder n-, i-, s- oder t-Butoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Carboxy, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-aminocarbonyl, C₁-C₄-Dialkyl-aminocarbonyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkenylsulfinyl oder C₂-C₄-Alkenylsulfonyl steht,
- 15 R⁴ für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Haloalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 20 p für 1, 2 oder 3 steht,
- 25 X für Sauerstoff oder Schwefel steht, und
- Y für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Methylen steht, wobei als Substituenten beispielhaft ge-

5

nannt seien: jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₂-C₄-Alkinyl, sowie für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkylthio,

10

indem man eine Verbindung der Formel (III),



worin

15

R¹ und Het die vorstehend genannte Bedeutung haben,

mit einem Salz der Peroxomonoschwefelsäure, H₂SO₅,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels reagieren lässt.

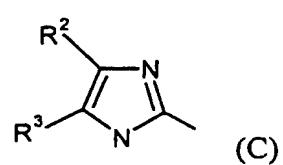
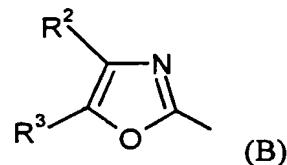
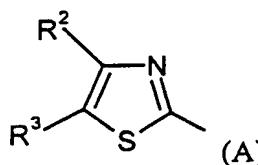
25

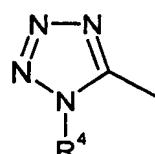
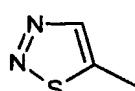
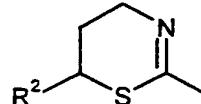
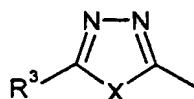
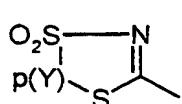
2. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II) gemäß Anspruch 1 mit einem Salz der Peroxomonoschwefelsäure, H₂SO₅, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels reagieren lässt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem pH-Wert von 6 bis 10 durchgeführt wird.
4. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel (II) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (III) gemäß Anspruch 1 mit einem Salz der Peroxomonoschwefelsäure, H₂SO₅, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels reagieren lässt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem pH-Wert von 1 bis 3 durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Salz der Peroxomonoschwefelsäure um Kaliumhydrogenperoxomonosulfat (2 KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄ (5:3:2:2)), bevorzugt um Oxone® oder Caroat® handelt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von -20°C bis 150°C durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

R¹ für Fluor steht,

Het für einen Heterocyclus aus der nachfolgenden Gruppe von Heterocyclen steht,





5

R^2 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

10 R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, sowie jeweils gegebenenfalls durch
Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-
Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy oder n-, i-, s- oder t-
Butoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-
Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy,
Methylthio, Ethylthio, n-, oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio,
Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
15 Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-,
s- oder t-Butoxycarbonyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxy-
methyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthio-
methyl, Ethylthioethyl, Carboxy, Methylaminocarbonyl, Ethylamino-
carbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, Cycloproylaminocarbonyl,
20 Cyclobutylaminocarbonyl, Cyclopentylaminocarbonyl, Cyclohexyl-
aminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Ethe-
nyl, Propenyl oder Butenyl steht,

25 R^4 steht bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-
Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-
Chlorethyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 3-
Bromopropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Methylthioethyl,

Allyl, 2-Butenyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Methylthio substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5

p für 1 oder 2 steht,

X für Sauerstoff steht, und

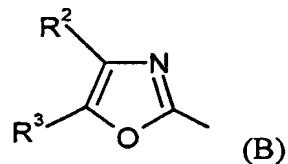
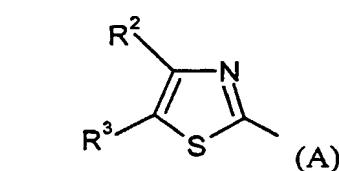
10

Y für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Methylen steht, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Methyl, Ethyl oder für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten beispielhaft genannt seien: Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl, Cyano oder Nitro.

15

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass

Het für einen Heterocyclus aus der folgenden Gruppe von Heterocyclen steht,



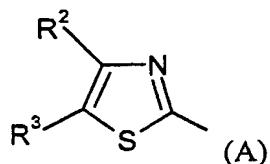
R² für Wasserstoff steht, und

25

R³ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass

Het für den folgenden Heterocyclus steht,



R² für Wasserstoff steht, und

R³ für Chlor steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D277/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 06259 A (ERDELEN CHRISTOPH ; HANSEN OLAF (DE); WOLFRUM PETER (DE); BAYER AG) 24 January 2002 (2002-01-24) cited in the application page 7, line 19 -page 10, line 27; claims 1,2 --- WO 01 66529 A (BAYER AGROCHEM KK ; SHIBUYA KATSUHIKO (JP); OTSU YUICHI (JP); ISHIKAWA 13 September 2001 (2001-09-13) cited in the application page 12, line 1 -page 16, line 14; claims 1,6 --- -/-	1-10
X		1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 2003

Date of mailing of the international search report

13.11.03

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Daacke, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06511

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 02378 A (BAYER AGROCHEM KK ;SHIBUYA KATSUHIKO (JP); OTSU YUICHI (JP); ABE T) 11 January 2001 (2001-01-11) cited in the application page 3, line 8 -page 4, line 11; claims 1,6 ---	1-10
X	TROST, BARRY M. ET AL: "Chemoselective oxidation of sulfides to sulfones with potassium hydrogen persulfate" TETRAHEDRON LETTERS (1981), 22(14), 1287-90. XP009018367 the whole document ---	1-10
X	KENNEDY, RICHARD J. ET AL: "Oxidation of organic substances by potassium peroxyomonosulfate" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (1960), 25, 1901-6. XP001155253 cited in the application the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/06511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0206259	A 24-01-2002	DE 10034130 A1		24-01-2002
		AU 8192701 A		30-01-2002
		WO 0206259 A1		24-01-2002
		EP 1311497 A1		21-05-2003
		US 2003187259 A1		02-10-2003
-----	-----	-----	-----	-----
WO 0166529	A 13-09-2001	JP 2001322988 A		20-11-2001
		AU 3591601 A		17-09-2001
		BR 0108989 A		03-06-2003
		EP 1263744 A1		11-12-2002
		HU 0300127 A2		28-05-2003
		WO 0166529 A1		13-09-2001
		JP 2003525930 T		02-09-2003
		US 2003109563 A1		12-06-2003
-----	-----	-----	-----	-----
WO 0102378	A 11-01-2001	JP 2001019685 A		23-01-2001
		AU 5242000 A		22-01-2001
		BR 0012243 A		26-03-2002
		CA 2378148 A1		11-01-2001
		CN 1359379 T		17-07-2002
		EP 1200418 A1		02-05-2002
		WO 0102378 A1		11-01-2001
		JP 2003503485 T		28-01-2003
		TR 200200068 T2		21-05-2002
		ZA 200109995 A		27-08-2002
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/06511

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D277/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 06259 A (ERDELEN CHRISTOPH ; HANSEN OLAF (DE); WOLFRUM PETER (DE); BAYER AG) 24. Januar 2002 (2002-01-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 19 -Seite 10, Zeile 27; Ansprüche 1,2 ---	1-10
X	WO 01 66529 A (BAYER AGROCHEM KK ; SHIBUYA KATSUHIKO (JP); OTSU YUICHI (JP); ISHIKAWA 13. September 2001 (2001-09-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 12, Zeile 1 -Seite 16, Zeile 14; Ansprüche 1,6 ---	1-10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. November 2003

13. 11. 03

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Daacke, A

INTERNATIONALER FORSCHERENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/06511

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 02378 A (BAYER AGROCHEM KK ; SHIBUYA KATSUHIKO (JP); OTSU YUICHI (JP); ABE T) 11. Januar 2001 (2001-01-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 11; Ansprüche 1,6 ---	1-10
X	TROST, BARRY M. ET AL: "Chemoselective oxidation of sulfides to sulfones with potassium hydrogen persulfate" TETRAHEDRON LETTERS (1981), 22(14), 1287-90, XP0009018367 das ganze Dokument ---	1-10
X	KENNEDY, RICHARD J. ET AL: "Oxidation of organic substances by potassium peroxymonosulfate" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY (1960), 25, 1901-6, XP001155253 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der gleichen Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/06511

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0206259	A	24-01-2002	DE	10034130 A1	24-01-2002
			AU	8192701 A	30-01-2002
			WO	0206259 A1	24-01-2002
			EP	1311497 A1	21-05-2003
			US	2003187259 A1	02-10-2003
<hr/>					
WO 0166529	A	13-09-2001	JP	2001322988 A	20-11-2001
			AU	3591601 A	17-09-2001
			BR	0108989 A	03-06-2003
			EP	1263744 A1	11-12-2002
			HU	0300127 A2	28-05-2003
			WO	0166529 A1	13-09-2001
			JP	2003525930 T	02-09-2003
			US	2003109563 A1	12-06-2003
<hr/>					
WO 0102378	A	11-01-2001	JP	2001019685 A	23-01-2001
			AU	5242000 A	22-01-2001
			BR	0012243 A	26-03-2002
			CA	2378148 A1	11-01-2001
			CN	1359379 T	17-07-2002
			EP	1200418 A1	02-05-2002
			WO	0102378 A1	11-01-2001
			JP	2003503485 T	28-01-2003
			TR	200200068 T2	21-05-2002
			ZA	200109995 A	27-08-2002
<hr/>					